

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329433

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

---

(51)Int.Cl.	H01M 4/58
	H01M 4/02
	H01M 4/04
	H01M 10/40

---

(21)Application number : 10-140957

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 22.05.1998

(72)Inventor : KAJIURA YOSHIO

---

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE

---

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sufficient strength of being never reduced in the impact resistance or charge and discharge cycle durability of an electrode by using a sintered body obtained by molding silicon powder and a fibrous reinforcing material into a prescribed form followed by thermally treating in non-oxidizing atmosphere as a battery negative electrode material.

**SOLUTION:** Silicon powder used for a nonaqueous secondary battery negative electrode desirably has a particle size of about 0.1–10  $\mu\text{m}$ , and its purity is set to 90% or more. In order to provide a high capacity, the content of silicon is set to 30–90 wt.% in the sintered body, desirably, 50–90 wt.%. In order to impart sufficient mechanical strength and conductivity to the negative electrode, the content rate of the fibrous reinforcing material is set to 1–70 wt.%, desirably, 5–30 wt.%. A mixed powder consisting of silicon powder and the fibrous reinforcing material is pressure molded by a pressing machine and thermally treated under non-oxidizing atmosphere in the temperature range of 600–1400° C to provide a negative electrode sintered body. The sintered body desirably consists of a porous body having a porosity of 15–60%.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination] 08.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3260118

[Date of registration] 14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329433

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-140957

(22) 出願日

平成10年(1998)5月22日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 梶浦 嘉夫

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用負極

(57) 【要約】

【課題】 薄型電池用の耐衝撃性に優れた非水系二次電池用負極を提供する。

【解決手段】 ケイ素粉末と繊維状補強材を所定形状に成形するとともに、非酸化雰囲気中で熱処理してなる焼結体で負極を構成する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 ケイ素粉末と繊維状補強材を所定形状に成形するとともに、非酸化雰囲気で熱処理してなる焼結体からなる非水系二次電池用負極。

【請求項 2】 上記焼結体中のケイ素含有率が 30～90 重量%であり、繊維状補強材の含有率が 1～70 重量%である請求項 1 記載の非水系二次電池用負極。

【請求項 3】 上記熱処理温度が 600～1400℃である請求項 1 又は 2 に記載の非水系二次電池用負極。

【請求項 4】 上記焼結体が多孔質であって、空孔率が全体積の 15～60%である請求項 1～3 のいずれか一つに記載の非水系二次電池用負極。

【請求項 5】 上記繊維状補強材が導電性を有する請求項 1～4 のいずれか一つに記載の非水系二次電池用負極。

【請求項 6】 ケイ素粉末と繊維状補強材を所定形状に成形するとともに、非酸化雰囲気で熱処理してなる焼結体からなる負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなる非水系二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、ケイ素を活物質とする焼結体を電極材料として用いた非水系二次電池に関するものであり、さらに詳しくは非水系二次電池用負極に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、高容量なリチウム二次電池が注目されているが、その中でも特に薄型で省スペースな角型電池の需要が高まっている。現在の角型電池では、電極面積を大きくすることにより電池反応の効率を上げる目的から、電極活物質とバインダ、導電材等を混合した塗料を帯状の金属箔上に塗布した正負両極が用いられ、これらがセパレータと共に巻回された後、押し潰されて電池缶に収納されている。

【0003】 この電極中に占める活物質の割合はおよそ 40vol%で、残りはバインダ、導電材、金属箔等 20～30vol%及び空孔 30～40vol%から構成されている。したがって、バインダ、導電材、金属箔といった本来電極の容量に寄与しないものが、体積当たりの容量を制限するという問題がある。また、金属箔は電極の重量として大きな割合を占め、単位重量当たりの容量をも制限している。また、上記の巻回した電極を角型の電池缶に収納すると、電池缶の隅角の部分には充填できず、無駄なスペースができるため、単位体積当たりの容量は一層低下する。

【0004】 そこで、単位体積及び単位重量当たりの容量を増大させるため、電極を焼結体で構成する試みがなされている。たとえば、特開平 5-299090 号公報には石油ピッチあるいは炭素質材料の焼結体からなる負極が、また特開平 8-180904 号公報にはリチウム複合酸化物の焼結体からなる正極が開示されている。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電極を焼結体で構成すると、活物質充填性の向上により容量は増加するが、充放電の繰り返しに伴い、特にケイ素を活物質とする負極において、電極の体積が大きく変化して強度が低下し、電極の耐衝撃性や充放電のサイクル耐久性が低下するという問題がある。特に、この問題は電極を薄くしていった場合に顕著である。

【0006】 そこで、本発明は、電極を薄くしても、電極の耐衝撃性や充放電サイクル耐久性が低下することがない十分な強度を有する非水系二次電池用負極を提供することを目的とした。

**【課題を解決するための手段】**

【0007】 上記の目的を達成するため、本発明は、リチウムイオンを挿入放出可能なケイ素粉末と繊維状補強材を負極材料として用いれば、上記課題を解決できることを見い出して完成されたものである。すなわち、本発明の非水系二次電池用負極は、ケイ素粉末と繊維状補強材を所定形状に成形するとともに、非酸化雰囲気で熱処理してなる焼結体であることを特徴とする。

【0008】 この多孔質焼結体では、繊維状補強材が焼結体内部に分散しているため、焼結体の強度が増大し、耐衝撃性や充放電サイクル耐久性が向上する。

【0009】 また、負極に十分な容量と自己結着性及び強度を確保するためには、焼結体中の上記ケイ素含有率が 30～90 重量%であり、繊維状補強材の含有率が 1～70 重量%であることが好ましい。

【0010】 また、成形体を焼結させるためには、上記熱処理温度が 600～1400℃であることが好ましい。

【0011】 また、負極内のデッドスペースを減少させ、単位体積当たりの容量を大きくするとともに、活物質であるケイ素を電解液と十分に接触させるために、空孔率が全体積の 15～60%の多孔質体であることが好ましい。

【0012】 また、上記繊維状補強材に導電性を有するものを用いることにより、負極の導電性が向上し、電池の内部抵抗が低下するため、充放電効率を向上できる。さらに、集電体としての金属箔の使用を減少又は不要とできるため、単位重量当たりの容量を大きくすることができる。

【0013】 また、本発明の非水系二次電池は、ケイ素粉末と繊維状補強材を非酸化雰囲気で熱処理してなる焼結体の負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からな

る正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなることを特徴とする。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるケイ素粉末は、粒子径0.1～10 $\mu$ m程度のものが好ましく、結晶質、非晶質のいずれも用いることができ、純度は90%以上であれば問題はない。またケイ素粉末は、本発明の熱処理では実質的に変化せず、焼結体においては、ケイ素がリチウムイオンを挿入放出する作用を示す。

【0015】また、本発明に用いる繊維状補強材としては、高温下において特性が低下しない繊維又はウイスキーを用いることができる。具体例を挙げれば、繊維としては、炭素繊維、銅族又は白金族の金属からなる金属繊維、及びシリカ、アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等のセラミックス繊維が挙げられ、ウイスキーとしては、炭素ウイスキー、銅族又は白金族の金属からなる金属ウイスキー、及びアルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム等のセラミックスのウイスキーが挙げられる。繊維状補強材の直径及び長さは、特に限定されるものではないが、直径は0.01～100 $\mu$ mであることが好ましい。また、導電性があると、繊維状補強材による導電性ネットワークが形成され、負極の導電性が向上することから、繊維状補強材は導電性を有することが望ましい。望ましい繊維状補強材としては、導電性を有する炭素繊維が挙げられる。

【0016】また、繊維状補強材及び熱処理後の焼結材は、リチウムイオンを挿入放出可能であっても良い。

【0017】また、ケイ素の含有率は、高い容量を得るには、焼結体中において30～90重量%が望ましく、さらに望ましくは50～90重量%である。

【0018】また、負極に十分な機械的強度と導電性を付与するには、繊維状補強剤の含有率は、1～70重量%、好ましくは5～30重量%である。

【0019】また、ケイ素粉末と繊維状補強材からなる混合粉を、熱処理前に所定の形状を付与するための成形には、プレス機等による加圧成形を用いることができるが、熱処理の過程でのホットプレスを用いて成形しても良い。

【0020】また、ケイ素粉末と繊維状補強材からなる混合粉を、非酸化雰囲気下、例えば窒素又はアルゴン、好ましくは窒素で熱処理を行う温度は、ケイ素が溶融しない範囲で十分な焼結が起こる範囲、すなわち600～1400℃であり、好ましくは800～1200℃である。熱処理時間は、0.1時間以上10時間以下、好ましくは1～6時間が望ましい。

【0021】また、本発明に用いる負極材料としては、

ケイ素粉末、繊維状補強材の他に焼結材等が含まれていても構わない。焼結材としては、熱処理により炭素化する材料が好ましい。例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいは上記化合物の混合物を主成分とするピッチ等が挙げられるが、ピッチが好ましい。

【0022】本発明の焼結体は、空孔率が15～60%の多孔質体であることが好ましい。空孔の開け方には単に粉末を成形、熱処理する方法もあるが、電解液が十分に浸透し、イオンの流れを阻害されないようにするには、以下に述べる方法を用いることが望ましい。すなわち、原料粉末にナイロン、アクリル、アセテート、ポリエステルなどの有機繊維（直径0.1～100 $\mu$ m）又は直径0.1～100 $\mu$ mの有機ポリマー粒子を混入し、本焼成して繊維を揮発させ、イオンの通る道を効果的に開けると、イオンの拡散が阻害されないため、イオンの濃度分極が生じにくくなり、大きな電流に対してより電圧降下を小さくできる。この際用いる有機繊維又は粒子は非酸化雰囲気下、高温で揮散するものが好ましい。

【0023】ここで言う空孔率は開気孔率であり、以下に述べるアルキメデス法により測定した。アルキメデス法：もとのサンプル重量を $W_1$ 、水中で真空にし（又は煮沸し）、気孔中の空気を追い出し、冷却し水中で測定した重量を $W_2$ 、水中から取り出し、表面だけ拭って水滴を取って測定した重量を $W_3$ とすると、空孔率＝見かけ気孔率（開気孔率）＝ $\frac{\text{開気孔率}}{\text{外形面積}} = \left\{ \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \right\} \times 100$ で求められる。

【0024】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ 等が挙げられる。

【0025】本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロ

ラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソフラン、4-メチル-1, 3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用する事ができるし、2種以上を併用することもできる。

【0026】電解質としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で使用する事もできるし、2種以上を併用することもできる。

【0027】本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキシド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

#### 製造例1（正極の製造）

炭酸リチウム粉末と炭酸コバルト粉末を、モル比で $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ となるように混合し、大気雰囲気中 $800^\circ\text{C}$ で1時間仮焼する。次いでこれを粉砕し、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の球状PMMA粒子を混合して押固め、大気雰囲気中 $800^\circ\text{C}$ で10時間焼成し、直径 $19\text{mm}$ 、厚さ $0.5\text{mm}$ の正極を得た。

#### 【0029】製造例2（負極の製造）

高純度化学（株）製の純度 $99.9\%$ 、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ の結晶性ケイ素粉末を80部と焼結材としてピッチ系

炭素質材料（残炭率 $50\%$ ）10部、東レ（株）製の繊維径 $7\mu\text{m}$ 、繊維長 $130\mu\text{m}$ の炭素繊維15部をイソプロピルアルコール中で振動ミルを用いて混合分散した。懸濁スラリーを室温で一昼夜放置後、イソプロピルアルコールを溶媒トラップにて除去後、ケイ素粉末とピッチ系炭素と炭素繊維の混合粉を成形した。この時、ポリビニルアルコールを成形助剤として1重量%添加した。成形は、 $1.3 \times 10^4 \text{Pa}/\text{cm}^2$ の圧力で行った。昇温は $100^\circ\text{C}/\text{時}$ とし、 $1100^\circ\text{C}$ で3時間焼成した成形体を負極とした。焼成後の成形体は、直径 $20\text{mm}$ 、厚さ $0.5\text{mm}$ 、密度 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、空孔率 $50\%$ であった。

#### 【0030】製造例3（負極の製造）

製造例2の負極において、ピッチ系炭素40部、炭素繊維0部とした以外は、同様にして作製した成形体を負極とした。焼成後の成形体は、直径 $20\text{mm}$ 、厚さ $0.5\text{mm}$ 、密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、空孔率 $45\%$ であった。

#### 【0031】

【実施例1】製造例1の正極と製造例2の負極の間に、セパレータとしてポリエチレン多孔膜を挟み、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比 $1:1$ の混合溶媒に $1\text{mol}/\text{l}$ の六フッ化リン酸リチウムを加えたものを用いて、電池を構成した。このようにして作製した電池を、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で充放電試験を行った。充放電試験後、グローブボックス内で電池を解体し、負極を取り出して目視により観察したところ、成形体の形状は保持されていた。

#### 【0032】

【比較例1】製造例2の負極の代わりに、製造例3の負極を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成して充放電を行った後、グローブボックス内でセルを解体し、負極を取り出して目視により観察したところ、成形体は破壊されていた。

#### 【0033】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の非水系二次電池用負極は、繊維状補強材により強度が付与されるため、繰り返し充放電においても、また薄くしても、実用に耐える十分な耐衝撃性や充放電サイクル耐久性を有する非水系二次電池を提供できる。

【0034】また、導電性を有する繊維状補強材を用いることにより、負極の導電性が向上するため、電池の内部抵抗を下げることができ、充放電効率が高く、容量の大きな非水系二次電池を提供できる。